



СИНТЕЗ И СТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА БОРОСИЛИКАТНИ НАНОКОМПОЗИТИ

Х. Христов*

Факултет по химия и фармация, София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

* E-mail: nhhh@chem.uni-sofia.bg

ПРИЛОЖЕНИЕ:

Боросиликатните материали намират разнообразни приложения като – биоактивни стъкла и керамики, матрици за депониране на радиоактивни отпадъци, хибридни гелни прекурсори за получаване на керамики стъкла, наноконпозити и др.

ЦЕЛ:

Целта на изследването е синтез и структурно охарактеризиране на хибридни боросиликатни материали в системата PVA/PEG/B₂O₃/SiO₂.

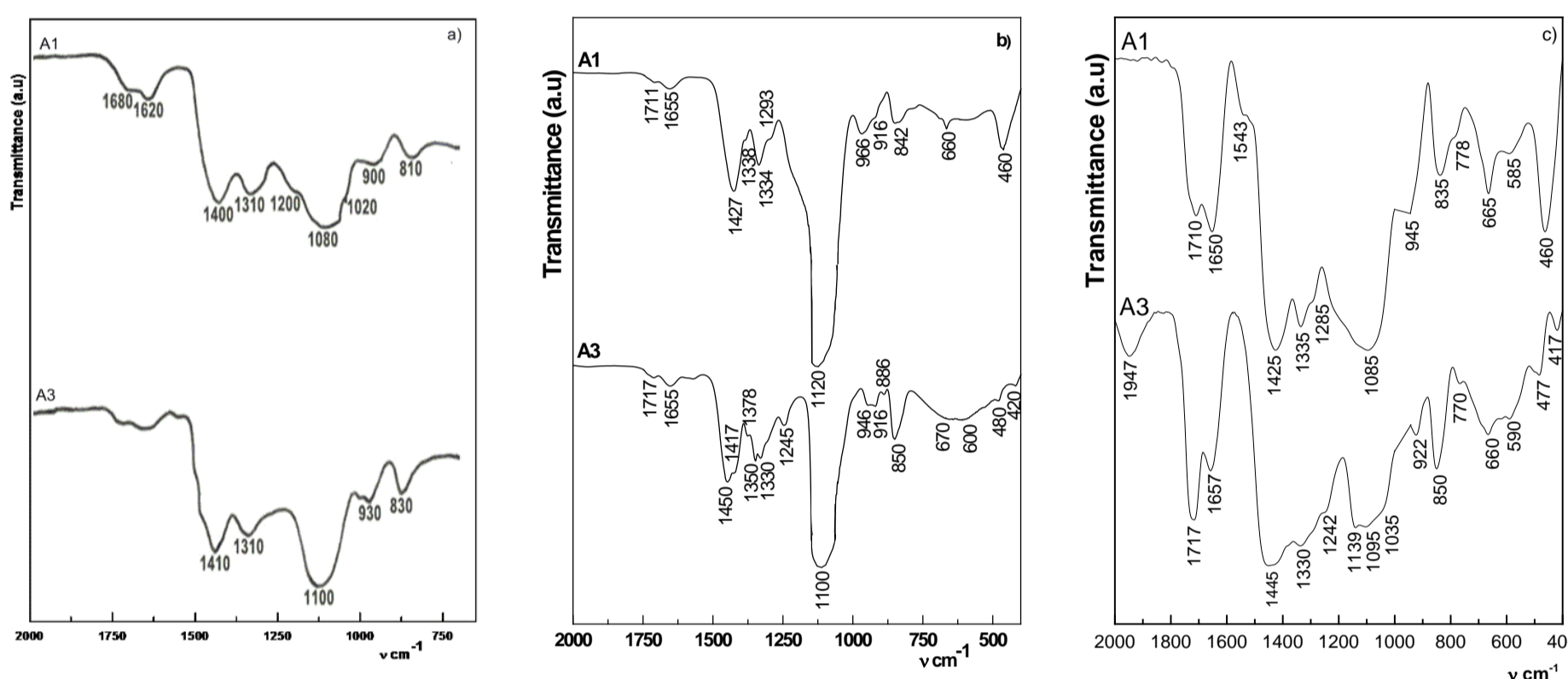
ЕКСПЕРИМЕНТ:

Зол-гел метод и последващо отливане от разтвор, са приложени за получаването на прозрачни органично-неорганични филми и обемни образци със състав A1 (мас. %) – PVA(70):PEG(5):B₂O₃(5):SiO₂(20).

Хибридни смеси са получени от следните суровини: – воден разтвор на поливинилов алкохол (PVA72000); полиетилен гликол (PEG400); тетраетил ортосиликат (TEOS) – предварително хидролизиран във водно-алкохолна среда при pH ≈ 2. Необходимите за реакции на омрежване борни единици се носят в системата посредством три различни вида разтвори (4 мас %): – етанолов на триметилборат (CH₃O)₃B, воден и глицеролов на борна киселина (H₃BO₃). Получените материали са изсушени при 25 °C, след което е проведена термична обработка при 100 °C, 400 °C, 800 °C и време на задръжка 2 часа. Структурните изследвания са проведени с помощта на Фурие трансформирана инфрачервена спектроскопия (FTIR), рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), термогравиметричен анализ (TGA) и диференциално термичен анализ (DTA).

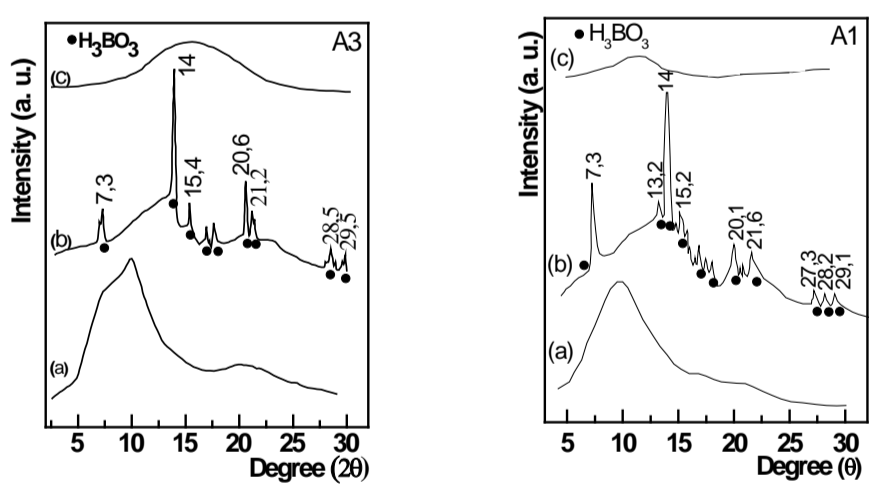
Инфрачервена спектроскопия:

Боросиликатните хибридни гелове са получени след модифициране на хомогенен състав A3 (принадлежащ към трикомпонентната система) – PVA (55): PEG (40): B₂O₃ (5) с 20 мас. % SiO₂. Протичащите в хода на гелиране, модифициране и термична обработка структурни промени са проследени с помощта на ИЧ спектроскопия (Fig. 1-2).

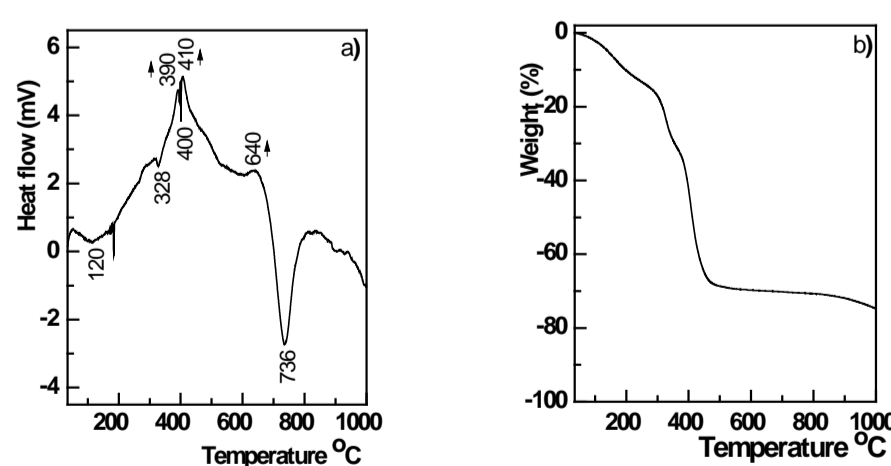


Фиг. 1 ИЧ – спектри на хибридни филми при 25 °C (A1 и A3), приготвени от 4 мас. % разтвори на: а) глицерол-H₃BO₃; б) вода-H₃BO₃; в) етанол-(CH₃O)₃B.

Абсорбционните ивици 1200 cm⁻¹, 700 cm⁻¹, 645 cm⁻¹ и 550 cm⁻¹ са типични за BO₃ групите от борна киселина, докато тези при 880 cm⁻¹ и 1100-1020 cm⁻¹ се отнасят за BO₄ групите (Фиг. 2 състав A3). В инфрачервените спектри на термично обработените боросиликатни материали (400-800 °C) се наблюдава присъствие на по-голям брой BO₃ групи в сравнение с BO₄ и отсъствие на характерни ивици на борна киселина. Абсорбционните максимуми при 1080 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ и 460 cm⁻¹, се асоциират със Si-O-Si връзки от SiO₄ тетраедри, а появата на ивици с честоти 920 cm⁻¹ и 670 cm⁻¹ – със смесени Si-O-B връзки. Повишените интензитети на ивици в региона 1200-1050 cm⁻¹ може да се обясни с наличието на Si-O-Si връзки от SiO₄ и B-O-B връзки от BO₄ тетраедри. В частност, абсорбционните максимуми с честоти 1390 cm⁻¹, 1100-950 cm⁻¹ и 915 cm⁻¹ биха могли да се отнесат към прегрупирането на BO₄ and BO₃ единици в пентаборатни структурни групи.



Фиг. 3 Дифрактограми на образци (A1 и A3) приготвени от 4 мас. % разтвор на етанол-(CH₃O)₃B, след термична обработка а) 100 °C, б) 400 °C, в) 800 °C.



Фиг. 4 ДТА (а) и ТГА (б) термограми на образец със състав (A1) приготвен от 4 мас. % разтвор на етанол-(CH₃O)₃B.

Резултатите от SEM на боросиликатния материал (100-400-800 °C) показват следната повърхностна морфология:

Прозрачен хибриден филм (100 °C) – слоеста и еднородна повърхност;

Черен прах (400 °C) – повърхност съдържаща частици с размер 0,3-0,7 μm;

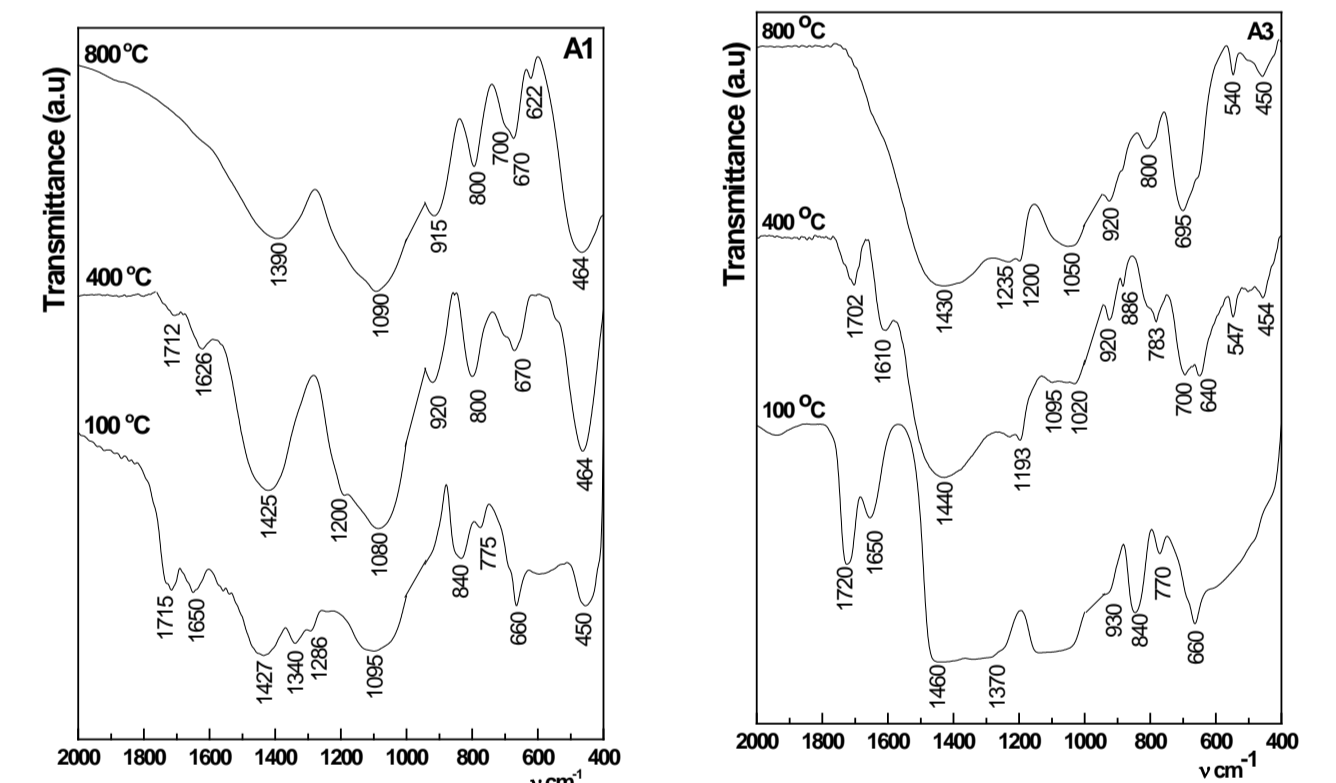
Сиво-черна стопилка (800 °C) – присъствие на по-големи частици и техни микроагрегати с размери 1,5-2 μm.

ИЗВОДИ:

- Прозрачни филми и обемни образци със състав (мас. %) PVA(70):PEG(5):B₂O₃(5):SiO₂(20) са синтезирани от различни борсъдържащи разтвори по зол-гел метод.
- Структурата, хомогенността, термичната стабилност и повърхностната морфология на материалите са изследвани с помощта на FTIR, XRD, DTA и SEM.
- Доказано е наличието на BO₃, BO₄, SiO₄ структурни групи и присъствието на смесени Si-O-B връзки в структурата на боросиликатните материали.
- Количеството и подредбата на SiO₄, BO₃, BO₄ структурните групи, както и присъствието на боросилоксанови връзки в аморфната мрежа, основно зависят от вида на използвания за синтеза бор-съдържащ разтвор.

РЕЗУЛТАТИ:

В инфрачервените спектри на изсушени и третирани до 100 °C образци не се забелязват значителни промени (Фиг. 1). Наблюдавани са абсорбционни ивици в следните спектрални области: 1720-1710 cm⁻¹ (ν_sC=O); 1640-1620 cm⁻¹ (δO-H от H₂O, C-C); 1460-1425 cm⁻¹ (ν_{as}O-H, δC-H от CH₂ и C-C); 1370-1350 cm⁻¹ (δ_{as}CH₃ и C-C); 1370-1220 cm⁻¹ (δC-OH, νO-C-C); 1120-1080 cm⁻¹ (νC-OH от първични алкохоли); 1065-1020 cm⁻¹ (νC-OH от вторични); 1100-1000 cm⁻¹ (δC-O-C от естери); 1200-970 cm⁻¹ (δC-O); 940-920 cm⁻¹ (νC-OH и δC-C); 700-670 (δC-H и C-C); 640-610 cm⁻¹ (νO-H); 950-830 cm⁻¹ (C-C σ-връзки от въглеродородния скелет). Вибрационните колебания отнасящи се до боратни мрежи в стъклата са активни главно в следните региони: 1500-1200 cm⁻¹ (νB-O от BO₃), 1200-850 cm⁻¹ (νB-O от BO₄) and 800-600 cm⁻¹ (δB-O от различни боратни сегменти). Абсорбционната ивица при 1030 cm⁻¹ би могла да се отнесе до B-O-C връзки. Абсорбционните максимуми свързани с присъствието на силоксанови връзки са: 1079-1088 cm⁻¹ (ν_{as}Si-O-Si); 952-953 cm⁻¹ (ν_{as}Si-OH); 804-805 cm⁻¹ (ν_sSi-O-Si) и 459-463 cm⁻¹ (δSi-O-Si). Спектралните ивици отнасящи се до връзките Si-O, B-O и C-O е трудно да се определят еднозначно, поради тяхното припокриване.



Фиг. 2 ИЧ – спектри на образци (A1 и A3) приготвени от 4 мас. % разтвор на етанол-(CH₃O)₃B, след термична обработка при 100 °C, 400 °C, 800 °C.

Рентгенова дифракция:

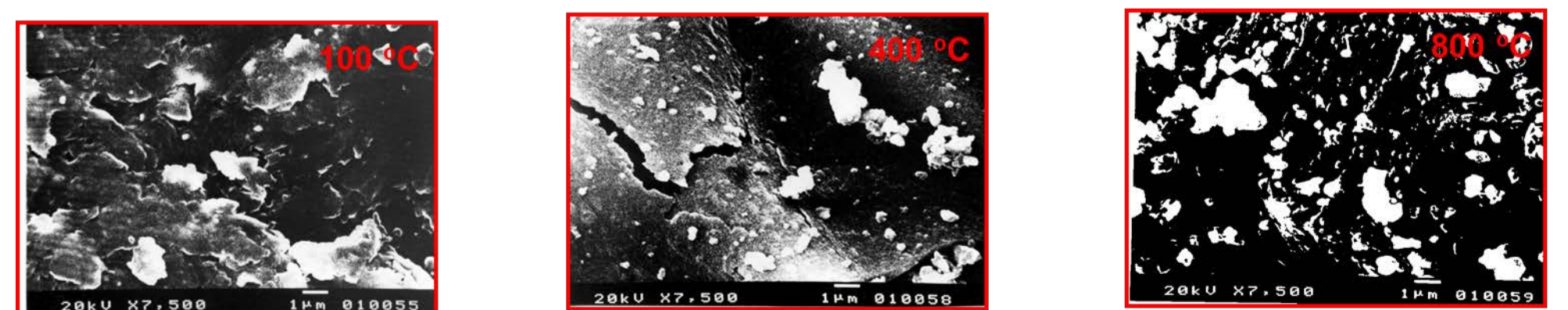
Резултатите от рентгенова дифракция (Фиг. 3) корелират с данните от ИЧ-спектроскопия. Полимер-боратните хибридни филми (A3) се запазват аморфни до 100 °C и след модифицирането им със SiO₂ (A1). Разграждането на хибридни структури се съпътства от кристализация на вторична борна киселина (400 °C), следващо стапяне и образуване на аморфни наноконпозитни структури (800 °C).

Диференциално термичен и Термогравиметричен анализ:

Резултатите от термичния анализ са представени на фиг. 4. Наблюдава се, че в температурния интервала 50-450 °C хибридният материал губи около 70 % от масата си. Термичното разлагане на образеца след 450 °C протича без загуба на маса. Установени са следните ендотермични ефекти: – 120 °C – изпарение на водни молекули (адсорбирани или свързани с водородни връзки); – 170 °C, 330 °C, 400 °C – степенно обезводняване на борна киселина: (H₃BO₃) – (HBO₂) – (H₂B₄O₇)–B₂O₃; – 730 °C – ефект от стапянето на боросиликатно стъкло.

Екзотермичните ефекти около 410 °C и 640 °C се асоциират със структурни трансформации в наноконпозита.

Сканираща електронна микроскопия:



Фиг. 5. SEM на хибриден филм (100 °C) и термично обработени образци (400 °C и 800 °C) със състав (A1), приготвен от 4 мас. % разтвор на етанол-(CH₃O)₃B.